

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008295759

WPI Acc No: 1990-182760/ 199024

XRAM Acc No: C90-079641

XRPX Acc No: N90-141917

**Electroconductive-type colour toner beads - made of white, grey or
colourless transparent resin contg. polyaniline**

Patent Assignee: HITACHI METALS LTD (HITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2120865	A	19900508	JP 88275866	A	19881031	199024 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88275866 A 19881031

Abstract (Basic): JP 2120865 A

Colour toner beads having colouration colourant contained inside or adhered on the surface of toner particle made of substantially white, grey or colourless transparent resin contains electric conductive fine particle consisting of polyaniline.

USE/ADVANTAGE - The toner beads are used for developing electro static image in electrophotography, electrostatic printing or recording etc. Compared with conventional toner contg. carbon black which acts as colourant and controller of electric character but tends to harm the hue of colour of reproduced image and to cause the change of electric character due to the change of climate condition, the toner beads offer good hue to reproduction and have sufficient stability against environmental variation.

Dwg.0/0

Title Terms: ELECTROCONDUCTING; TYPE; COLOUR; TONER; BEAD; MADE; WHITE;
GREY; COLOUR; TRANSPARENT; RESIN; CONTAIN; POLY; ANILINE

Derwent Class: A26; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J11; A12-L05C2; G06-C04; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0016 0218 0231 0248 0306 0488 1311 3194 1741 2325 2332
2510 2541 2542 2551 2589 2595 2597 2651 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 040 041 046 050 055 056 074 081 151 153 185 190 27& 368
392 393 394 437 479 506 509 516 518 523 541 575 58& 592 593 658 659
688 720 725

⑫ 公開特許公報(A)

平2-120865

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月8日

G 03 G 9/09

7144-2H G 03 G 9/08 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 カラートナー粒子

⑯ 特 願 昭63-275866

⑰ 出 願 昭63(1988)10月31日

⑱ 発 明 者 朝 苗 益 実 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内

⑲ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 森 田 寛

明 細 書

請求項(3)記載のカラートナー粒子。

1. 発明の名称

カラートナー粒子

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に白色、灰色若しくは透明な樹脂からなるトナー粒子の内部若しくは表面に有彩色着色剤を含有するカラートナー粒子において、ポリアニリンからなる導電性微粒子を含有させたことを特徴とするカラートナー粒子。

(2) 導電性微粒子を5～20重量%含有させた請求項(1)記載のカラートナー粒子。

(3) 磁性粒子を含有若しくは表面に付着すると共に、実質的に白色、灰色若しくは透明な樹脂からなるトナー粒子の内部若しくは表面に有彩色着色剤を含有するカラートナー粒子において、ポリアニリンからなる導電性微粒子を表面に付着させたことを特徴とするカラートナー粒子。

(4) 導電性微粒子を0.1～4重量%付着させた請

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等において形成される静電荷像を現像するためのカラートナー粒子に関するものであり、特に導電性を有するカラートナー粒子に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、電子写真法においては、例えば光導電性物質を利用した感光体表面を一極帯電させた後、画像情報と対応する露光により、感光体表面に選択的に静電荷像を形成し、別途摩擦帯電手段を介して所定の静電荷を付与した現像剤を前記静電荷像と接触させ、現像剤中のトナーを静電荷像上に付着させて顕像化したトナー像を形成する。次にこのトナー像を記録紙上に転写した後、熱若しくは圧力手段を介して定着させて可視画像を得るの

が一般的である。この場合トナー粒子中には1～10重量%の有色着色剤を含有させることにより、可視画像に色彩を付与している（例えば特公昭59-26017号、特開昭60-173553号、同61-124953号、同61-213859号公報等）。

上記のトナーは絶縁性トナーと導電性トナーとに大別される。まず前者の絶縁性トナーを使用する現像においては、この絶縁性トナーが静電荷像と逆極性の真電荷を有するものであるため、両者間の電氣的吸引によって現像が進行する。しかし絶縁性トナーの真電荷は湿度によって常に変動するものであるため、環境の変化に追隨して現像性が変動するという欠点がある。これに対して後者の導電性トナーを使用する現像においては、静電荷像の静電誘導に基づいて現像が進行するため、トナーに真電荷を付与する必要がないと共に、前記誘導電荷が湿度による変動性がないため、現像性が比較的安定であるという利点がある。

とを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本願の第1の発明においては、実質的に白色、灰色若しくは透明な樹脂からなるトナー粒子の内部若しくは表面に有色着色剤を含有するカラートナー粒子において、ポリアニリンからなる導電性微粒子を含有させる、という技術的手段を採用した。

本発明で使用されるポリアニリンは、 $10^{-1} \sim 10^1 \text{ S/cm}$ の導電率を有するP型有機半導体であり、その導電率は大気中で長期間放置しても殆ど変化しない。従ってポリアニリンはトナーに添加した場合、カーボンブラックと同様の機能を果たし、しかも、カーボンブラックと比べて安定した電氣的特性が得られる。またポリアニリンは実質的に無色透明なので、所望の着色剤と併用した場合にその着色作用を妨げることはない。更にポリアニリンは微粉末状のものを容易に得られるが、トナー中に均一に分散させるために0.01～1.0

〔発明が解決しようとする課題〕

トナーの導電性付与および帯電特性等の電氣的特性を調整するためには、導電性を有する微粒子をトナー中に含有させる（二成分系トナー）か、トナー粒子の表面に付着させる（一成分系トナー）のが最も一般的であり、この導電性微粒子としてはカーボンブラックが普遍的に使用されている。このカーボンブラックは通常のトナーにおいては着色機能も兼ねており、トナー像として黒色の可視像を得るために添加し若しくは含有させるのである。このためカラートナー粒子における電氣的特性の調整剤として使用すると、本来黒色の着色機能があるため、カラートナーの色調を著しく阻害するという問題点がある。またカーボンブラックは吸湿性が大であるため、環境の変化によってカラートナーの電気抵抗が変化し、現像性を阻害するという問題点も併存する。

本発明は上記従来技術に存在する問題点を解決し、色調が良好であると共に、環境の変化に対しても安定性が高いカラートナー粒子を提供するこ

μmの粒径を有するものが好ましい。

尚ポリアニリン以外の導電性高分子材料としては、例えばポリアセチレンが知られているが、このポリアセチレンは大気中における導電率の変化が大きいため本発明のような用途には通していない。

本発明において、導電性微粒子の含有量を5～20重量%とすると好ましい。

また第2の発明においては、磁性粒子を含有若しくは表面に付着すると共に、実質的に白色、灰色若しくは透明な樹脂からなるトナー粒子の内部若しくは表面に有色着色剤を含有するカラートナー粒子において、ポリアニリンからなる導電性微粒子を表面に付着させる、という技術的手段を採用した。

上記発明において、導電性微粒子の付着量を0.1～4重量%とすると好ましい。

本願の発明において、バインダーとして使用する樹脂としては、例えばアクリル系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂は、アクリル酸、メタクリ

ル酸およびこれらのエステル類を重合させて得られる。代表的なアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸イソボニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヘキシルデシル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸テトラデシル、アクリル酸ラウニル等が挙げられる。代表的なメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-クロロエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソプロピルなどが挙げられる。

また有彩色着色剤は、トナー粒子の内部に含有させても、トナー粒子の表面に例えば被覆層を形成するように付着させてもよいが、有彩色着色剤の量が、トナー粒子の1重量%未満では色調が不足するため好ましくない。一方10重量%を超え

また第2の発明における磁性粒子としては、フェライト、マグネタイトを初めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す元素を含む合金若しくは化合物を使用することができるが、トナー粒子中に含有させるために平均粒径が0.1~3 μ mのものが望ましい。

次に第2の発明においてバインダーとして使用する樹脂としては、前記の他に例えば、スチレン樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ポリエステル樹脂、石油樹脂、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ロジン等の単独若しくはこれ等の混合物がある。

なお上記磁性粒子と樹脂とを混合してなるトナー粒子を作成するには、物理的方法として、転動造粒法、熔融造粒法、スプレードライ法、流動コーティング法、攪拌造粒法等が使用できる。また化学的方法としては、懸濁重合法、界面重合法、液中硬化被覆法、水溶液系からの相分離法、有機溶液系からの相分離法、液中乾燥法、融解分散冷却法、カプセル内包物交換法、粉床法等が使用で

るとトナー粒子の表面から遊離した有彩色着色剤が出現して地かぶりを惹起するため不都合である。

また上記有彩色着色剤は、一の色彩のものは勿論のこと、複数種類の色彩のものを混合若しくは混在させてもよい。なお上記有彩色着色剤は、本来の有彩色着色剤の他に、電気抵抗調整機能、荷電制御機能等、他の機能を併有するものであっても支障がないことは勿論である。

上記の着色剤としては、ローズベンガラ、カドミニウムレッド、リソールレッドローダミンレーキY（以上赤色顔料）、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー（以上青色顔料）、クロムグリーン、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンレーキ、（以上緑色顔料）等の公知の顔料や、モノアゾ系染料、アントラキノ系染料等の公知の染料を使用することができる。

本発明のトナーは、例えば所定粒度の上記樹脂粒子と着色剤とを乾式加熱混合し、着色剤を樹脂粒子表面上にコートして得ることもできる。

きる。

また本発明カラートナー粒子には、必要に応じて種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、帯電制御剤、離型剤、流動性向上剤あるいはクリーニング剤等がある。

〔実施例〕

実施例1

スチレンアクリル系共重合体	32重量部
(三洋化成製 SBM-600)	
磁性粒子	60重量部
(γ-Fe ₂ O ₃ 、平均粒径0.3 μ m)	
ポリプロピレン	3重量部
(三洋化成製 ビスコール550P)	
赤色染料	5重量部
(オリエント化学製 RED-RR)	

上記の原料を混合して加熱混練した後、冷却固化させ、粉碎した上分級した後、ポリアニリン3重量部を添加混合して粒径4~44 μ mの磁性カラートナーを得た。なお電気抵抗は、D、C、

100V/cmにおいて $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。上記磁性カラートナーを使用し、市販の複写機（三田工業製 コピスター600D）によって複写を行ったところ、鮮明な赤色画像が得られた。

実施例2

スチレンアクリル系共重合体 37重量部
（三洋化成製 SBM-600）
磁性粒子 55重量部
（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ ）
ポリプロピレン 3重量部
（三洋化成製 ビスコール550P）
赤色染料 5重量部
（オリエント化学製 RED-RR）

上記原料を前記実施例1と同様に処理して分級した後、ポリアニリン0.4重量部を添加混合して粒径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の磁性カラートナーを得た。なお電気抵抗はD. C. 4000V/cmにおいて $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。上記磁性カラートナーを使用し、市販の複写機（リコー製 FT4700）によって複写を行ったところ、鮮明な赤色画像が

得られた。

実施例3

スチレンアクリル系共重合体 82重量部
（三洋化成製 SBM-600）
ポリプロピレン 3重量部
（三洋化成製 ビスコール550P）
赤色染料 5重量部
（オリエント化学製 RED-RR）
ポリアニリン 10重量部

上記材料を前記実施例1、2と同様に処理して分級し、粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ のカラートナーを得た。なおブローオフ帯電量は $-15 \mu\text{c/g}$ であった。上記カラートナーをフェライトキャリア（日立金属製 KBN-100、粒径 $74 \sim 149 \mu\text{m}$ ）と混合してトナー濃度4%の現像剤を作製した。この現像剤を使用し、市販の複写機（コニカ製 UBix3000）によって複写を行ったところ、鮮明な赤色画像が得られた。

本実施例においては、トナー粒子の作成を機械的混合攪拌手段による例を示したが、トナー粒子

を流動状態にして、有彩色着色剤で表面を被覆する流動床式コーティング手段を採用してもよい。

また本実施例においては、磁性粒子として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、およびマグネタイトを使用した例を示したが、上記以外の磁性粒子を使用してもよく、磁性粒子を含有若しくは被覆した核体粒子を使用してもよい。

〔発明の効果〕

本発明は以上記述のような構成および作用であるから、環境が変化しても色調が良好であると共に、安定性の高い鮮明なカラー画像を得ることができるという効果がある。

特許出願人 日立金属株式会社
代理人 弁理士 森田 寛